

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-22701

(43)公開日 平成9年(1997)1月21日

(51)Int.Cl ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 M 4/66			H 01 M 4/66	A
C 22 C 38/00	3 0 2		C 22 C 38/00	3 0 2 Z
	38/44		38/44	
H 01 M 4/02			H 01 M 4/02	C

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全6頁)

(21)出願番号	特願平7-192614	(71)出願人	000232793 日本冶金工業株式会社 東京都中央区京橋1丁目5番8号
(22)出願日	平成7年(1995)7月6日	(71)出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
		(72)発明者	峰 竹弥 神奈川県川崎市川崎区小島町4番2号 日本冶金工業株式会社技術研究所内
		(72)発明者	佐藤 昌治 東京都中央区京橋1丁目5番8号 日本冶金工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 小川 順三 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水二次電池用部材

(57)【要約】

【目的】 耐食性と加工性に優れた非水二次電池正極部材を提供すること。

【構成】 単電池あたり4.3Vを上限として充電される非水二次電池用部材であって、この部材が、C: 0.08wt%以下、Si: 1.5 wt%以下、Mn: 2.00wt%以下、P: 0.05wt%以下、S: 0.03wt%以下、Cr: .16 ~ 30wt%、Ni: 20~30wt%、Nb: 2~8 wt%、N: 0.05~0.40wt%、残部がFeおよび不可避的不純物からなるオーステナイト系ステンレス鋼で構成されているものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 必須成分として少なくともCr, Moを含有するオーステナイト系ステンレス鋼からなる、単電池あたり4.3Vを上限として充電される非水二次電池用の部材であって、この部材が20~30wt%のNiと0.05~0.40wt%のNを含有するオーステナイト系ステンレス鋼であることを特徴とする非水二次電池用部材。

【請求項2】 上記オーステナイト系ステンレス鋼が、C: 0.08wt%以下、Si: 1.5 wt%以下、Mn: 2.00wt%以下、P: 0.05wt%以下、S: 0.03wt%以下、Cr: 16~30 wt%、Ni: 20~30wt%、Mo: 2~8 wt%、N: 0.05~0.40wt%、残部がFeおよび不可避的不純物からなる成分組成を有するものであることを特徴とする、請求項1に記載の非水二次電池用部材。

【請求項3】 上記オーステナイト系ステンレス鋼が、C: 0.08wt%以下、Si: 1.5 wt%以下、Mn: 2.00wt%以下、P: 0.05wt%以下、S: 0.03wt%以下、Cr: 22~30 wt%、Ni: 23~30wt%、Mo: 5~8 wt%、N: 0.15~0.25wt%、残部がFeおよび不可避的不純物からなる成分組成を有するものであることを特徴とする、請求項1に記載の非水二次電池用部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、非水二次電池用部材に関し、とくに耐食性や加工性に優れるオーステナイト系ステンレス鋼を用いた、正極材として好適に用いられる部材を提案する。

【0002】

【従来の技術】 非水二次電池は、高エネルギー密度を有しつつ小型・軽量であることから、小型電子機器等の電源として使用されている。この電池は通常、4V以上の高い電池電圧を有しつつ腐食性の高い非水電解液を用いるので、電池用部材、特に正極用部材については耐食性に優れたものが必要とされてきた。従来、このような電池部材として：

① 特開平1-279578号公報では、正極材としてAl箔を用い、

② 特開昭62-186467号公報では、Cr: 17~20 wt%、Mo: 1.8~2.5 wt%、Ti+Ta: 0.1~1.0 wt%を含有するフェライト系ステンレス鋼を用い、

③ 特開平4-67301号公報では、SUS-329J1やSUS-329J2を用い、

④ また、特開平4-121962号公報では、Cr: 23~30wt%、Mo: 0.5~4.5 wt%を含有する2相ステンレス鋼を用いること、などが提案されている。

【0003】ところが、従来の非水二次電池の正極材の場合、

① 通常、4.2V程度の電圧を印加して充電するが、この充電時および高電圧での保存時に、食孔状の腐食を受ける。

② 冷間ヘッダー加工により製造するとき、素材の加工性が悪いと作業工程が増え、製造コストが上がる、

③ 加工後、端子を溶接するが、素材の溶接性が悪いと特殊な端子を取り付けなければならず、製造コストが上がる、などの理由のために、改善が強く求められていた。

【0004】このような要求を満たすものとして開発された各従来技術、例えばAl箔の場合、素材表面に厚い酸化皮膜を形成しやすいために、溶接性が劣るという欠点があった。また、フェライト系あるいは2相ステンレス鋼の場合、冷間ヘッダー加工性が悪く、しかも耐食性の面でも4V以上の充電電圧を受けると腐食が発生することがあり、二次電池用正極用素材として十分なものとは言えなかった。

【0005】これに対し、最近、Cr: 11~26wt%、Ni: 8~18wt%、Mo: 1~7wt%を主として含有するオーステナイト系ステンレス鋼が、耐食性と加工性の良い二次電池用素材として開発された。しかしながら、この素材は、オーステナイト系ステンレス鋼であることから、確かに冷間ヘッダー加工性や溶接性は改善されたものの、

⑩ ② 二次電池用部材として十分に満足のいく耐食性を有するものではなかった。すなわち、発明者らの充電を想定した耐食性評価試験によると、この材料は、前述のフェライト系および2相系のステンレス鋼と同様、食孔状の腐食が発生する傾向があり、耐食性の点ではなお一層の改善が必要であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 そこで本発明は、従来技術が抱えている上述した問題点のない非水二次電池を提案することを目的とし、とくに4.3Vという過充電を受けるような場合でも十分な耐食性を有し、かつ加工性の良好な電池用部材を提供することを解決課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 こうした課題を解決するために鋭意研究した結果、発明者らは、非水二次電池用部材として、高Cr-Ni-Mo系のオーステナイト系ステンレス鋼におけるNi含有量を20wt%以上に増加させ、かつN含有量を好適範囲に調整することにより、素材の加工性を犠牲にすることなく耐食性を向上させたものが得られることを見出した。

⑪ ⑩ ⑨ ⑧ ⑦ ⑥ ⑤ ④ ③ ② ① 【0008】すなわち、本発明は、必須成分として少なくともCr, Moを含有するオーステナイト系ステンレス鋼からなる、単電池あたり4.3Vを上限として充電される非水二次電池用の部材であって、この部材が20~30wt%のNiと0.05~0.40wt%のNを含有するオーステナイト系ステンレス鋼であることを特徴とする非水二次電池用部材である。なお、本発明は、上記オーステナイト系ステンレス鋼が、C: 0.08wt%以下、Si: 1.5 wt%以下、Mn: 2.00wt%以下、P: 0.05wt%以下、S: 0.03wt%以下、Cr: 16~30wt%、Ni: 20~30wt%、Mo: 2~8 wt%、N: 0.05~0.40wt%、残部がFeおよび不可避的不純物からなる成分組成を有するものであることを特徴とする。

物からなるもの、または、上記オーステナイト系ステンレス鋼が、C: 0.08wt%以下、Si: 1.5 wt%以下、Mn: 2.00wt%以下、P: 0.05wt%以下、S: 0.03wt%以下、Cr: 22~30wt%、Ni: 23~30wt%、Mo: 5~8wt%、N: 0.15~0.25wt%、残部がFeおよび不可避的不純物からなるものであることが好ましい。

【0009】

【作用】本発明は、非水二次電池用部材として、上記の成分組成にかかるオーステナイト系ステンレス鋼を用いることを特徴とする。以下にその成分組成を限定する理由について説明する。

C, Si, Mn: これらの元素は、含有量が増加すると材料の強度が高くなり、冷間加工性が低下するので、これらはそれぞれ、C: 0.08wt%以下、Si: 1.5 wt%以下、Mn: 2.0 wt%以下とする。

【0010】P, S: これらの元素は、含有量が増加するとリン化物あるいは硫化物が多量に析出し溶接性を劣化させるので、これらはそれぞれ、P: 0.05wt%以下、S: 0.03wt%以下とする。

【0011】Cr: 16~30wt%

Crは、ステンレス鋼としての基本的な特性、すなわち、耐食性を付与する不動態皮膜を強固にするために添加されるものであって、少なくとも11wt%以上の添加が必要である。しかし、該電池のように4V以上の電池電圧を有し腐食性の大きい非水電解液と接してもなお十分な耐食性を示すものであるためには、このCrの含有量は16wt%以上にすることが必要である。好ましくは20wt%以上、より好ましい下限の含有量は22wt%以上である。一方、このCrの含有量の上限は30wt%とする。それは、この量を超えると材料の強度が高くなり冷間加工性が著しく低下するようになり、部材の成形が困難になる。従って、Crは、16~30wt%の範囲、好ましくは20~30wt%、最も好ましい範囲として22~30wt%が推奨される。

【0012】Ni: 20~30wt%

Niは、本発明において最も重要な役割を担うオーステナイト相の形成成分である。即ち、このNiは、オーステナイト組織を形成して素材の加工性を向上させるための必須の元素である。この点、このNiについては従来、非水電解質電池の正極用素材において耐食性を維持するために抑制すべき成分であると考えられてきた。しかしながら、発明者らは、オーステナイト組織を有するステンレス鋼では、むしろこのNiは、耐食性を向上させる元素であり、特に20wt%を超えるNiを含有させることで、4.3Vの充電を受けても食孔状の腐食が生じにくいことを実験検討により究明した。このような知見に基づき本発明では、Niの含有量を、従来よりもはるかに多い量、即ち、20wt%以上、好ましくは23wt%以上含有させることにした。しかしながら、このNiを30wt%以上添加しても耐食性に対する効果が飽和し、しかも高価な元素であるため経済性を損なうので、Ni含有量の上限は30wt%とし

た。

【0013】Mo: 2~8wt%

Moは、電池の正極用素材として耐食性を確保するために必要な元素であり、少なくとも2wt%の添加は必要であり、好ましくは3wt%以上、より好ましくは5wt%以上の添加が必要である。しかしながら、このMoは8wt%を超えると耐食性に有利なα相の析出が促進され、また製造性も著しく劣化することから、Mo含有量の上限は8wt%とした。

【0014】N: 0.05~0.40wt%

Nは、本発明において、Niと同様に重要な役割を担う必須の成分である。即ち、その役割とは、該電池用正極材として必要とされる耐食性を向上させる作用である。こうした作用を期待するためのN含有量は0.05wt%未満の添加では効果がなく、一方、0.40wt%以上添加してもその効果が飽和するとともに材料の強度が著しく高くなり加工性が劣化する。従って、このNの含有量は0.05~0.40wt%の範囲とした。なお、好ましいNの含有量は0.10~0.30wt%の範囲内、より好ましくは0.15~0.25wt%の範囲内である。

【0015】なお、上記成分組成の他に、本発明の作用・効果を損なわないことを条件として、耐食性、加工性の向上などを目的として、Cu, W, Coなどの元素を添加してもよい。

【0016】

【実施例】本発明を実施例に基づいて説明する。

実施例1

表1に示す成分組成の鋼（発明例と比較例）について、非水電解液中の耐食性、および冷間ヘッダー加工性を左右する重要な因子である、材料の常温でのピッカース硬さと伸びの評価試験を行った。なお、耐食性の評価は、該電池の充電を模擬するため、表面を研磨した供試材と金属Liを、プロビレンカーポネートとジエチルカーポネートの1:1混合溶媒に電解質 LiPF₆を1mol/l 溶解した非水電解液中に浸漬し、金属Liに対し4.3Vの電位差を試験片に与えて24時間放置し、表面の腐食状況を観察する方法を行った。その結果を表1と図1~図3に示す。

【0017】表1に示すように、本発明例では、いずれも非水電解液中でも食孔状の腐食はほとんど認められず、また、冷間ヘッダー加工性の目安であるピッカース硬さは200以下、伸び40%以上を満足しており、優れた耐食性と加工性を兼備していることがわかった。これに対し、Ni, Mo, Nが本発明の条件に満たないNo.7, 9, 12, 13, 14は、耐食性が悪く、一方 No.8, 10, 11, 13は加工性が悪いという結果を示した。また、図1は、本発明の鋼No.1の非水電解液中の耐食性試験後の表面SEM写真であるが、比較例の鋼No.9の腐食状況を示す図2、鋼No.15の腐食状況を示す図3に比べると、ほとんど食孔は観察されなかった。これに対し、比較例はいず

れも激しい食孔が観察された。

【0018】

* [表1]

*

鋼	成 分 計 算 (wt%)								耐食性評価(食孔の有無)		容量保持率(%)		加工性(実施例1)			総合		
	C	Si	Al	P	S	Li	Cr	Mo	N	実施例1	実施例2	判定	実施例2	判定	LiClO ₄ 硬さ	伸び(%)	判定	
実 験 例 男	1	0.011	0.48	0.31	0.018	0.001	24.85	23.25	5.50	0.200	なし	なし	○	78	○	185	48.8	○ ○
	2	0.014	0.52	0.28	0.019	0.002	20.85	21.01	5.47	0.195	なし	なし	○	67	○	177	46.4	○ ○
	3	0.023	0.48	0.33	0.019	0.001	25.03	23.11	7.23	0.203	なし	なし	○	82	○	192	44.8	○ ○
	4	0.020	0.51	0.33	0.021	0.001	24.34	23.37	5.71	0.062	なし	なし	○	64	○	169	53.4	○ ○
	5	0.012	0.48	0.30	0.018	0.002	25.63	24.12	5.49	0.137	なし	なし	○	75	○	183	51.9	○ ○
	6	0.036	0.72	0.45	0.023	0.001	26.06	24.18	5.67	0.220	なし	なし	○	73	○	189	47.3	○ ○
	7	0.009	0.52	0.30	0.020	0.001	25.24	17.14	5.04	0.204	なし	なし	○	65	○	163	51.4	○ ○
	8	0.010	0.47	0.29	0.021	0.001	29.12	24.52	5.22	0.192	なし	なし	○	80	○	197	43.5	○ ○
比 較 例	9	0.012	0.45	0.27	0.020	0.002	19.15	23.16	5.63	0.211	あり	あり	×	34	×	176	50.4	○ ×
	10	0.024	0.63	0.40	0.020	0.002	33.21	23.77	5.52	0.198	なし	—	—	—	—	208	42.3	× ×
	11	0.013	0.52	0.36	0.021	0.001	23.16	24.04	1.74	0.191	あり	あり	×	35	×	173	52.4	○ ×
	12	0.011	0.50	0.34	0.019	0.002	28.83	23.67	9.55	0.185	あり	—	—	—	—	234	31.3	× ×
	13	0.019	0.31	0.32	0.021	0.001	24.42	22.88	5.38	0.413	なし	—	—	—	—	246	32.8	× ×
	14	0.026	0.42	0.51	0.022	0.001	24.63	23.24	5.45	0.006	あり	あり	×	37	×	168	51.5	○ ×
	15	0.021	0.78	0.25	0.0015	0.002	8.70	25.14	3.23	0.104	あり	あり	×	42	×	258	22.5	× ×
	16	0.003	0.06	0.11	0.014	0.004	1.43	30.12	2.21	0.004	あり	あり	×	38	×	194	23.8	× ×

【0019】実施例2

本発明の効果をさらに検証するために、非水二次電池を作製し、充放電サイクル後の電池容量保持率および正極集電体の腐食状況を観察した。この電池の正極には、正極活性物質として、リチウムコバルト複合酸化物粉末91重量部に、導電材であるグラファイト6重量部およびバインダーであるフッ化ビニリデン樹脂3重量部を混合し、これにN-メチルビロリドンを加えてペーストとし、このペーストを正極集電体としての本発明鋼、および比較鋼の金属箔に塗布乾燥したものを用いた。また、負極には、負極活性物質として、カーボン90重量部にバインダーであるフッ化ビニリデン樹脂10重量部を混合し、これにN-メチルビロリドンを加えてペーストとし、このペーストを負極集電体である銅箔に塗布乾燥したものを用いた。電解液としてはプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの1:1混合溶媒に電解質LiPF₆を1mol/L溶解したものを用い、セバレータはポリプロピレンフィルムに微小な孔が多数形成されているものを使用した。その結果を表1に示す。

【0020】作製した電池について充電電圧4.3V、放電終了電圧2.5Vの充放電サイクルを500回行ったところ、正極集電体として本発明部材を使用した電池の容量保持率は発明部材では60%以上を示したが、比較部材では50%以下の保持率であった(表1)。さらに、この電

池を解体して正極集電体を取り出し、金属箔表面の腐食観察を行ったところ、本発明適合例には食孔状の腐食が認められなかったのに対し、比較例では多くの食孔が認められた。

【0021】

30 【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、非水電解液に対して優れた耐食性を示すとともに、冷間ヘッダー加工性にも優れており、高エネルギー密度を有する小型で軽量な二次電池正極部材として好適な素材を提供することができる。しかも、製造性に優れ安価で寿命の長い電池部材を製造するのに有利である。

【図面の簡単な説明】

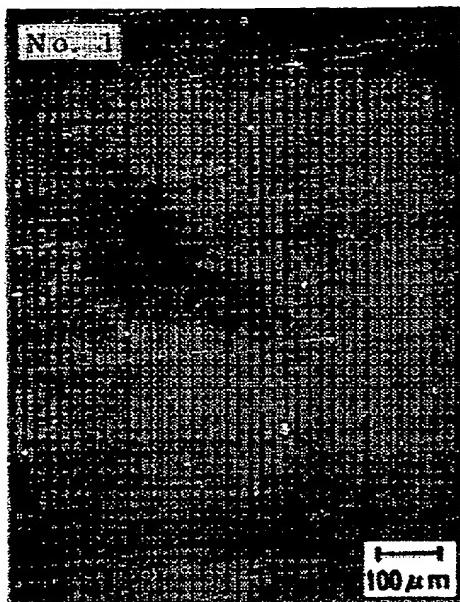
【図1】本発明にかかる電池部材(鋼No.1)についての、LiPF₆系非水電解液中での定電位24時間保持後の金属表面の組織状態の一例を示す金属顕微鏡の写真(SEM組織写真)である。

【図2】比較例(鋼No.9)にかかる電池部材についての、LiPF₆系非水電解液中での定電位24時間保持後の金属表面の組織状態の一例を示す金属顕微鏡の写真(SEM組織写真)である。

【図3】比較例(鋼No.15)にかかる電池部材についての、LiPF₆系非水電解液中での定電位24時間保持後の金属表面の組織状態の一例を示す金属顕微鏡の写真(SEM組織写真)である。

【図1】

図面代用写真



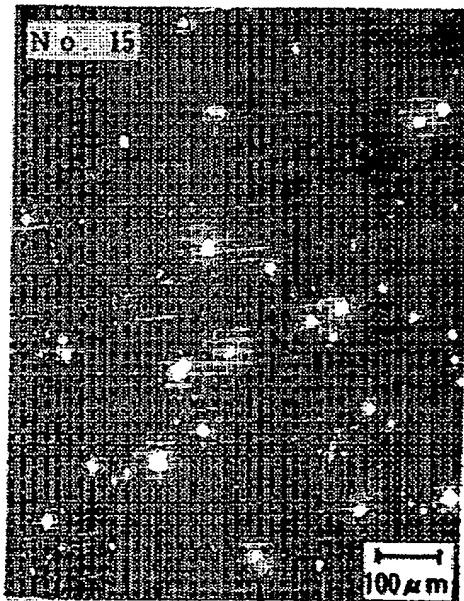
【図2】

図面代用写真



【図3】

図面代用写真



フロントページの続き

(72)発明者 藤原 最仁
神奈川県川崎市川崎区小島町4番2号 日
本冶金工業株式会社技術研究所内

(72)発明者 小林 裕
神奈川県川崎市川崎区小島町4番2号 日
本冶金工業株式会社技術研究所内
(72)発明者 村野 實治
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.